

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-282941

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
H01B 1/00
H01G 4/12
H01G 4/12
H05K 1/09

(21)Application number : 08-094528

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 16.04.1996

(72)Inventor : TERADA SUMIO
KAMIMURA TATSUO
FUKUDA KOICHI
ISHITOBI SHINICHI

(54) CONDUCTIVE PASTE AND LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC PARTS USING THIS CONDUCTIVE PASTE, AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the conductive paste for preventing delamination and disconnection in laminated ceramic electronic parts, and to provide laminated ceramic electronic parts using this conductive paste and the manufacture thereof.

SOLUTION: This conductive past is formed of metal grains, organic binder and organic solvent. As the metal grains, nearly spherical metal grains at 0.3 μ m-10 μ m of grain diameter, in which proportion of grading distribution of the grains at 0.3 μ m-2 μ m of grain diameter is 50-75%, proportion of grading distribution of the grains at 2 μ m or more and less than 5 μ m of grain diameter is 15-50%, and proportion of the grading distribution of the grain at 5 μ m-10 μ m of grain diameter is 0-10%, is used for the conductive paste, and this conductive paste is used for laminated ceramic electronic parts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the conductive paste which consists of metal particles, an organic binder, and an organic solvent. Said metal particles by the shape of an abbreviation globular form The particle-size-distribution ratio which 0.3-micrometer or more particle diameter of less than 2 micrometers occupies [particle diameter] within the limits of 0.3 micrometers or more 10 micrometers or less And 50 - 75%, The conductive paste characterized by the particle-size-distribution ratio which 5-micrometer or more particle diameter of 10 micrometers or less occupies [the particle-size-distribution ratio which 2 micrometer or more particle diameter of less than 5 micrometers occupies] 15% to 50% being 0 - 10%.

[Claim 2] The conductive paste according to claim 1 characterized by said metal particles being at least one sort in 1B group metal and 8 group metals.

[Claim 3] The conductive paste according to claim 1 whose weight ratio of the is characterized by dibutyl phthalate being below 20 weight sections more than 1 weight section to the polyvinyl-butyral 100 weight section by said organic binder consisting of a polyvinyl butyral and dibutyl phthalate.

[Claim 4] Laminating ceramic electronic parts characterized by forming an internal electrode, a through hole, or the Bahia hall by screen-stenciling or making up for said conductive paste according to claim 1 to a ceramic green sheet.

[Claim 5] The manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts characterized by forming an internal electrode, a through hole, or the Bahia hall by carrying out a laminating and calcinating after screen-stenciling or making up for said conductive paste according to claim 1 to a ceramic green sheet.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the conductive paste for preventing the delamination and the open circuit in laminating ceramic electronic parts, the laminating ceramic electronic parts which used this conductive paste for the list, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The miniaturization is advanced by the laminating technique which constitutes, multilayers and carries out simultaneous sintering so that a ceramic green sheet and a conductive paste layer may be given to an electric function like a multilayer capacitor or a multilayered ceramic substrate with the miniaturization of electronic equipment also in the electronic parts used for these electronic equipment.

[0003] Generally, as the manufacture approach of these laminating ceramic electronic parts, a conductive paste is applied to the ceramic green sheet obtained with the doctor blade method etc. with screen printing etc., and the approach of cutting into the predetermined Green element assembly configuration, and carrying out [the approach] simultaneous sintering, or making printing and embedding the hole prepared into the ceramic green sheet in the through hole or the buyer hole by approaches, such as screen-stencil and pin stopgap, and carrying out simultaneous sintering is adopted after laminating application of pressure.

[0004] Although a ceramic green sheet is fabricated after it usually adds and slurs an organic binder and an organic solvent to ceramic powder, as the binder, adhesive good poly vinyl butyral is used abundantly. Moreover, although the thing which made the organic vehicle which consists of a binder and a solvent distribute conductive metal powder, such as metal powder, as a conductive paste is used, as a binder, ethyl cellulose resin is mainly used abundantly.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in these laminating techniques, in order to make different ingredients, such as a ceramic ingredient and a conductive metallic material, sinter simultaneously, peeling and the open circuit of an electrode in generating and the through hole of delamination, and a buyer hole in an internal electrode layer occurred, and good electrical characteristics may not be acquired and it had the technical problem in dependability. As these causes, it considers that the decomposing combustion of ** organic component with large contraction of a conductive paste is rapid etc. compared with contraction of ** ceramic sheet which exfoliation and a crack generate in the interface of a ceramic sheet layer and a conductive paste layer at the time of cutting processing of ** laminating sticking-by-pressure object.

[0006] As a Prior art, as a dissolution of the cause of the above-mentioned **, in order to make combustion of resin loose as a dissolution of the cause of the example (JP,2-68806,A) which added the wax etc. as an additive, the example (JP,6-96989,A) which raises the pressed density of metal-particles powder as a dissolution of the cause of the above-mentioned **, the example (JP,5-54714,A, JP,5-258608,A) which adds an additive, or the above-mentioned **, the example (JP,6-260016,A) which adds a sulfuration terpene etc. is known. however, addition of an additive etc. -- a ceramic component -- reacting -- generating an unusual appearance **** -- the conductor of an electrode -- resistance becomes high and that a desired electrical property is no longer acquired has not fully improved old technical problems, such as feeling uneasy. Moreover, since each exists independently, these techniques are difficult for controlling a defect thoroughly.

[0007] Then, this invention solves the technical problem of the above-mentioned Prior art, and aims at offering the laminating ceramic electronic parts which used this conductive paste for the conductive paste list for

preventing the delamination and the open circuit in laminating ceramic electronic parts, and its manufacture approach.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, this invention person etc. found out this invention, as a result of inquiring wholeheartedly. This invention is a conductive paste which consists of metal particles, an organic binder, and an organic solvent, and said metal particles are abbreviation globular forms-like. The particle-size-distribution ratio which 0.3-micrometer or more particle diameter of less than 2 micrometers occupies [particle diameter] within the limits of 0.3 micrometers or more 10 micrometers or less And 50 - 75%, The particle-size-distribution ratio which 2-micrometer or more particle diameter of less than 5 micrometers occupies is related with the conductive paste characterized by the particle-size-distribution ratio which 5-micrometer or more particle diameter of 10 micrometers or less occupies being 0 - 10% 15% to 50%. Moreover, this invention relates to the laminating ceramic electronic parts characterized by forming an internal electrode, a through hole, or the Bahia hall by screen-stenciling or making up for the conductive paste of said publication to a ceramic green sheet. Furthermore, this invention relates to the manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts characterized by forming an internal electrode, a through hole, or the Bahia hall by carrying out a laminating and calcinating, after screen-stenciling or making up for the conductive paste of said publication to a ceramic green sheet.

[0009] The abbreviation globular form particle as metal particles in this invention is used. When the large configuration of surface energy like the shape of a flake as metal particles is included, it becomes difficult for it to be difficult for contraction to become large in order that sintering of metal particles may progress, and to control those amounts in a paste condition, and for dispersion to occur in contraction as a result, and to obtain a stable paste. As said metal particles in this invention, it is desirable that it is at least one sort in 8 group metals, such as 1B group metals, such as Au, Ag, and Cu, and nickel.

[0010] In this invention, when metal particles with big particle diameter exist When good resolution becomes is hard to be obtained in screen-stencil and a lot of too small metal particles exist Since especially in the case of a silver granule child grain growth arises remarkably and it is easy to produce delamination, and silver diffusion is large and tends to spoil electrical characteristics As for metal particles, it is desirable that it is the 0.3-micrometer or more range of 10 micrometers or less as much as possible, therefore it is desirable to perform classification actuation etc. suitably, for example. In this invention, the laminating ceramic electronic parts which have good electrical characteristics and are reliable can be obtained by setting up the particle-size-distribution ratio of metal particles of 0.3 micrometers or more 10 micrometers or less within the limits as mentioned above. In the particle-size-distribution ratio of metal particles of 0.3 micrometers or more 10 micrometers or less within the limits When the rate that a particle (0.3 micrometers or more the above-mentioned less than 2 micrometers, 2 micrometers or more less than 5 micrometers, and 5 micrometers or more 10 micrometers or less) occupies exceeds the above-mentioned range When sintering of the lowering metallurgy group particle of the closest packing of a particle becomes early, contraction of a conductive paste becomes large, and in order to manufacture laminating ceramic electronic parts, when a laminating sticking-by-pressure Green object is cut and ground, it becomes easy to generate exfoliation and an open circuit.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The example of manufacture of laminating ceramic electronic parts is shown, and this invention is explained in full detail below. The conductive paste which consists of metal particles, an organic binder, and an organic solvent was produced in the following ways. It is an abbreviation globular form-like as metal particles, and particle diameter is within the limits of 0.3 micrometers or more 10 micrometers or less, and the particle-size-distribution ratio which 0.3-micrometer or more particle diameter of less than 2 micrometers occupies used [the particle-size-distribution ratio which 2 micrometer or more particle diameter of less than 5 micrometers occupies] that whose particle-size-distribution ratio which 5-micrometer or more particle diameter of 10 micrometers or less occupies is 0 - 10% 15% to 50% 50 to 75%.

[0012] Moreover, as an organic binder, the rate [in / in considering as the combination of a polyvinyl butyral and dibutyl phthalate / the laminating side at the time of an ultrasonic inspection] of defective area becomes small and is desirable. About the operating rate of a polyvinyl butyral and dibutyl phthalate The operating rate of dibutyl phthalate in many [too] The adhesion of a ceramic green sheet and a conductive paste may fall, and exfoliation etc. may be produced among those layers. The operating rate of dibutyl phthalate moreover, in being

too few The plasticity of conductive paste will be given at the time of laminating sticking-by-pressure object cutting, and it is easy to produce defects, such as a crack, inside a conductive paste layer, and the decomposing combustion at the time of cleaning baking becomes rapid, and it becomes easy to generate delamination and an open circuit at the time of baking. Therefore, as for the weight ratio of a polyvinyl butyral and dibutyl phthalate it is desirable that dibutyl phthalate is below 20 weight sections more than 1 weight section to the polyvinyl-butyral 100 weight section.

[0013] In addition, as an organic solvent which constitutes a conductive paste, solvents, such as butyl carbitol, butyl carbitol acetate, TERUPIONETO, and kerosine, can be used by independence or plurality, and if it is the viscosity which trouble does not produce in presswork, such as screen-stencil and pin stopgap, especially the addition will not be specified.

[0014] Although the operating rate of metal particles and an organic binder will not be limited especially if it is extent which does not have trouble in presswork, such as screen-stencil and pin stopgap, it is desirable to make an organic binder into 1 - 5 weight section to the metal-particles 100 weight section. The metal particles, the organic binder, and organic solvent which constitute a conductive paste are used as a conductive paste, after being kneaded.

[0015] After screen-stenciling or making up for said conductive paste to the ceramic green sheet prepared separately, forming an internal electrode, a through hole, or the Bahia hall, carrying out two or more sheet laminating of this ceramic green sheet subsequently and carrying out simultaneous baking at the temperature of 800-900 degrees C, laminating ceramic electronic parts can be manufactured by cutting into a desired configuration. In addition, cutting can also be performed before carrying out simultaneous baking.

[0016]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained in more detail.

[0017] first, BaTiO₃ PbO and GeO₂ etc. -- after adding the polyvinyl butyral as an organic binder to the ceramic raw material powder prepared so that a glass component might be added and it could sinter at low temperature 900 degrees C or less and adding toluene etc. as an organic solvent further, the slurry mixed and obtained was fabricated in the shape of a sheet with the doctor blade method, and the ceramic green sheet was produced.

[0018] The particle-size-distribution ratio which 0.3-micrometer or more particle diameter of less than 2 micrometers occupies globular form Ag particle powder like example 1 table 1 publication 65%, The particle-size-distribution ratio which 2-micrometer or more particle diameter of less than 5 micrometers occupies is a polyvinyl butyral (it is written as PVB among a table 1.) to the metal-particles 85 weight section blended so that particle diameter (30% and 5 micrometers or more 10 micrometers or less) of the particle-size-distribution ratio to occupy might become 5%. It is dibutyl phthalate (it is written as DBP among a table 1.) to the 100 weight sections. The organic vehicle which was dissolved in the Tell Young Pioneers 13 weight section which is an organic solvent, and produced the organic binder 2 weight section prepared and obtained so that it might become the ratio of 10 weight sections was added and pasted. In addition, 3 roll mills were used for pasting and viscosity of a paste was made into 100 Pa-s - 400 Pa-s. Contraction in 900 degrees C of the obtained conductive paste was as small as 9%.

[0019] When using the produced conductive paste for an internal electrode layer, after printing this conductive paste with screen printing on said ceramic green sheet, 25-sheet laminating sticking by pressure was carried out including the printed ceramic green sheet, and the predetermined Green element assembly was obtained. After cutting this Green element assembly, the crack of an internal electrode layer was observed using the stereoscopic microscope, and the incidence rate (%) of the exfoliation and the crack per 100 cutting samples was investigated. Moreover, the Green element assembly performed this baking at 875 degrees C for 2 hours, after fully performing the debinder at 500 degrees C into atmospheric air. While measuring the rate [in / for the obtained sintering element assembly / the existence and the test surface product of bulging of an internal electrode] of a defect (% and max value) by the ultrasonic crack inspect, it ground by having cut in respect of being vertical to the internal electrode, SEM performed existence of exfoliation, and observation of an open circuit, and the defective incidence rate per 100 cutting samples (%) was investigated. The result is shown in a table 2.

[0020] When the produced conductor paste was used as an electrode for a through hole or the Bahia halls, a gap

was filled on the Green lamination object which vacated a through hole and a buyer hole with a diameter [ϕ] of 0.5 micrometers for the ceramic green sheet, made up for this conductive paste to it, and carried out the laminating to it, or carried out the laminating. The Green element assembly performed this baking at 875 degrees C for 2 hours, after fully performing the debinder at 500 degrees C into atmospheric air. Subsequently, the obtained sintering element assembly was cut and ground and SEM observation performed existence of peeling of an electrode, and observation of an open circuit like the above. The result is shown in a table 2.

[0021]

[A table 1]

No		銀粒子粉末（粒度分布比率％）			バインダ
		0.3 μm以上 2 μm未満	2 μm以上 5 μm未満	5 μm以上 10 μm以下	種類及び使用割合 （重量部）
実施例	1	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(10)
	2	50％	50％	0％	PVB(100) DBP(10)
	3	75％	15％	10％	PVB(100) DBP(10)
	4	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(1)
	5	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(20)
	6	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(0.5)
	7	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(25)
比較例	1	20％	60％	20％	PVB(100) DBP(10)
	2	40％	50％	10％	PVB(100) DBP(10)
	3	80％	20％	0％	PVB(100) DBP(10)

[0022]

[A table 2]

No	導電性ベ ースト収 縮率 (%) (900°C)	積層圧着 体切断後 の剝離・ クラック 発生率 (%) n=100	焼結素体 の超音波 探傷面積 における 欠陥面積 率(%) max値	焼結素体切断研磨後のSEM観 察により確認した剝離・断線欠 陥発生率(%) n=100		
				内部電極	スルーホ ール電極	バイホー ル電極
実 施 例	1	9%	0%	0%	0%	0%
	2	10%	0%	0%	0%	0%
	3	11%	0%	0%	0%	0%
	4	9%	0%	0%	0%	0%
	5	9%	0%	0%	0%	0%
	6	9%	5%	32%	25%	31%
	7	10%	30%	38%	25%	30%
比 較 例	1	15%	3%	70%	60%	68%
	2	14%	0%	50%	40%	47%
	3	16%	0%	85%	70%	75%

[0023] Like example 2 and example 3 table 1 publication, the particle size distribution of globular form Ag particle powder were changed, and also the conductive paste was produced by the same approach as an example 1. Laminating ceramic electronic parts were produced like the example 1 using these conductive pastes, and the same observation as an example 1 was performed. The result is shown in a table 2.

[0024] Like example 4 and example 5 table 1 publication, the ratio of the dibutyl phthalate to a polyvinyl butyral was changed as an organic binder component, and also the conductive paste was produced by the same approach as an example 1. Laminating ceramic electronic parts were produced like the example 1 using these conductive pastes, and the same observation as an example 1 was performed. The result is shown in a table 2.

[0025] Like example 6 and example 7 table 1 publication, the ratio of the dibutyl phthalate to a polyvinyl butyral was changed as an organic binder component, and also the conductive paste was produced by the same approach as an example 1. Laminating ceramic electronic parts were produced like the example 1 using these conductive pastes, and the same observation as an example 1 was performed. The result is shown in a table 2.

[0026] Like example 1 of comparison - example of comparison 3 table 1 publication, the particle size distribution of globular form Ag particle powder were changed, and also the conductive paste was produced by the same approach as an example 1. Laminating ceramic electronic parts were produced like the example 1 using these conductive pastes, and the same observation as an example 1 was performed. The result is shown in a table 2.

[0027] It turns out that the laminating ceramic electronic parts produced using the conductive paste of an example have controlled generating of peeling and the open circuit in generating of the delamination of an internal electrode layer and a through hole electrode, and the Bahia hall electrode as compared with the case of the example of a comparison so that clearly from a table 2.

[0028] The ethyl cellulose 100 weight section and the dibutyl phthalate 10 weight section were used as an example 8 organic binder component, and also the conductive paste was produced by the same approach as an example 1. Contraction in 900 degrees C of the obtained conductive paste was 12%. In the laminating ceramic electronic parts produced like the example 1 using this conductive paste, although exfoliation / open-circuit defective incidence rate of the through hole electrode checked by SEM observation after sintering element assembly cutting polish was comparatively as good as 10%, the rate of defective area by the ultrasonic crack inspect of a sintering element assembly was 15%.

[0029]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, by specifying the particle shape of metal-particles powder, and its particle size distribution, progress of sintering of a conductive metallic material can be controlled and the exfoliation and the crack which are generated at the time of cutting of a laminating sticking-by-pressure Green object can be prevented. Moreover, generating of delamination, peeling of the electrode in a through hole and the Bahia hall, and generating of an open circuit in an internal electrode layer can be controlled, it has good electrical characteristics, and reliable laminating ceramic electronic parts can be offered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-282941

(43)公開日 平成9年(1997)10月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22	A
1/00		9459-5L	1/00	K
H 0 1 G 4/12	3 6 1		H 0 1 G 4/12	3 6 1
	3 6 4			3 6 4
H 0 5 K 1/09			H 0 5 K 1/09	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-94528

(22)出願日 平成8年(1996)4月16日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 寺田 澄夫

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 上村 達男

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 福田 晃一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性ペースト並びにそれを用いた積層セラミック電子部品およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 積層セラミック電子部品におけるデラミネーションや断線を防止するための導電性ペースト並びにその導電性ペーストを用いた積層セラミック電子部品およびその製造方法を提供するものである。

【解決手段】 金属粒子、有機バインダおよび有機溶剤からなる導電性ペーストであり、前記金属粒子は略球形状で、かつ粒子径が0.3 μ m以上10 μ m以下の範囲内において、0.3 μ m以上2 μ m未満の粒子径の占める粒度分布比率が50~75%、2 μ m以上5 μ m未満の粒子径の占める粒度分布比率が15%~50%、5 μ m以上10 μ m以下の粒子径の占める粒度分布比率が0~10%である導電性ペースト並びにその導電性ペーストを用いた積層セラミック電子部品およびその製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属粒子、有機バインダおよび有機溶剤からなる導電性ペーストであり、前記金属粒子が略球形状で、かつ粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲内において、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 未満の粒子径の占める粒度分布比率が $50\sim 75\%$ 、 $2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の粒子径の占める粒度分布比率が $15\sim 50\%$ 、 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子径の占める粒度分布比率が $0\sim 10\%$ であることを特徴とする導電性ペースト。

【請求項 2】 前記金属粒子が 1 族金属および 8 族金属のうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性ペースト。

【請求項 3】 前記有機バインダがポリビニルブチラールとジブチルフタレートとからなり、その重量比率がポリビニルブチラール 100 重量部に対してジブチルフタレートが 1 重量部以上 20 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性ペースト。

【請求項 4】 前記請求項 1 記載の導電性ペーストをセラミックグリーンシートにスクリーン印刷または穴埋めすることにより内部電極、スルーホールまたはバイアホールを形成したことを特徴とする積層セラミック電子部品。

【請求項 5】 前記請求項 1 記載の導電性ペーストをセラミックグリーンシートにスクリーン印刷または穴埋めした後、積層して焼成することにより内部電極、スルーホールまたはバイアホールを形成することを特徴とする積層セラミック電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層セラミック電子部品におけるデラミネーションや断線を防止するための導電性ペースト、並びにこの導電性ペーストを用いた積層セラミック電子部品およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化に伴って、これらの電子機器に使用される電子部品においても積層コンデンサや多層セラミック基板等のようにセラミックグリーンシートと導電性ペースト層とを電気的機能が付与されるように構成、多層化して同時焼結する積層技術により小型化が進められている。

【0003】一般にこれらの積層セラミック電子部品の製造方法としては、ドクターブレード法等で得られたセラミックグリーンシートにスクリーン印刷法等によって導電性ペーストを塗布し積層加圧後、所定のグリーン素体形状にカッティングして同時焼結するか、或いはスルーホールやバイアホールではセラミックグリーンシート中に設けた穴にスクリーン印刷やピン穴埋め等の方法により印刷および埋め込みをして同時焼結する方法が採用されている。

【0004】セラミックグリーンシートは、通常セラミック粉末に有機バインダと有機溶剤とを加えてスラリー化した後に成形されているが、そのバインダとしては接着性の良好なポリビニルブチラールが多用されている。また、導電性ペーストとしては金属粉末等の導電性金属粉末をバインダおよび溶剤で構成される有機ビヒクルに分散させたものが用いられるが、バインダとしては主にエチルセルロース樹脂が多用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの積層技術においては、セラミック材料と導電性金属材料といった異なる材料を同時に焼結させるため、内部電極層におけるデラミネーションの発生やスルーホール、バイアホールにおける電極の剥がれや断線が発生し、良好な電気的特性が得られないことがあり、信頼性において課題を有していた。これらの原因としては、①積層圧着体の切断加工時にセラミックシート層と導電性ペースト層との界面に剥離やクラックが発生する、②セラミックシートの収縮率に比べて導電性ペーストの収縮率が大い、③有機成分の分解燃焼が急激であること等が考えられている。

【0006】従来の技術として、上記①の原因の解消としては、添加物としてワックス等を添加した例（特開平 2-68806 号公報）や上記②の原因の解消として金属粒子粉末の圧縮密度を高める例（特開平 6-96989 号公報）、添加物を添加する例（特開平 5-54714 号公報、特開平 5-258608 号公報）や上記③の原因の解消として樹脂の燃焼を緩やかにするために硫化テルペン等を添加する例（特開平 6-260016 号公報）が知られている。しかしながら、例えば添加物等の添加はセラミック成分と反応して異相を生成したり、電極の導体抵抗が高くなり所望の電気特性が得られなくなることが懸念される等、これまでの課題を充分には改善していない。また、これらの技術は各々が単独で存在しているため、欠陥を完全に抑制することは困難である。

【0007】そこで本発明は、上記従来の技術の課題を解決し、積層セラミック電子部品におけるデラミネーションや断線を防止するための導電性ペースト並びにこの導電性ペーストを用いた積層セラミック電子部品およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意研究した結果、本発明を見いだした。本発明は、金属粒子、有機バインダおよび有機溶剤からなる導電性ペーストであり、前記金属粒子は略球形状で、かつ粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲内において、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 未満の粒子径の占める粒度分布比率が $50\sim 75\%$ 、 $2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の粒子径の占める粒度分布比率が $15\sim 50\%$ 、 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子径の占める粒度分布比率が 0

～10%であることを特徴とする導電性ペーストに関する。また本発明は、前記記載の導電性ペーストをセラミックグリーンシートにスクリーン印刷または穴埋めすることにより内部電極、スルーホールまたはバイアホールを形成したことを特徴とする積層セラミック電子部品に関する。さらに本発明は、前記記載の導電性ペーストをセラミックグリーンシートにスクリーン印刷または穴埋めした後、積層して焼成することにより内部電極、スルーホールまたはバイアホールを形成することを特徴とする積層セラミック電子部品の製造方法に関する。

【0009】本発明における金属粒子としての略球形状の粒子が使用される。金属粒子としてフレーク状のような表面エネルギーの大きい形状が含まれるような場合には、金属粒子の焼結が進むため収縮率が大きくなり、またそれらの量をペースト状態において制御することは困難であり、結果として収縮率にばらつきが発生し安定的なペーストを得ることが困難になる。本発明における前記金属粒子としては、Au、Ag、Cu等の1B族金属およびNi等の8族金属のうちの少なくとも1種であることが好ましい。

【0010】本発明において、粒子径の大きな金属粒子が存在するような場合には、スクリーン印刷において良好な解像度が得られ難くなり、過度に小さな金属粒子が多く存在する場合には、特に銀粒子の場合、粒成長が著しく生じ、デラミネーションが生じやすく、また銀の拡散が大きく、電気的特性を損ないやすいので、金属粒子は出来るだけ0.3μm以上10μm以下の範囲であることが好ましく、そのために例えば分級操作等を適宜行うことが望ましい。本発明において、0.3μm以上10μm以下の範囲内の金属粒子の粒度分布比率を上記のように設定することにより、良好な電気的特性を有し信頼性のある積層セラミック電子部品を得ることができる。0.3μm以上10μm以下の範囲内の金属粒子の粒度分布比率において、上記0.3μm以上2μm未満、2μm以上5μm未満および5μm以上10μm以下の粒子の占める割合が上記範囲を超えた場合には、粒子の最密充填の低下や金属粒子の焼結が早くなることにより、導電性ペーストの収縮率が大きくなり、積層セラミック電子部品を製造するために積層圧着グリーン体を切断、研磨した際に剥離・断線が発生しやすくなる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明について、積層セラミック電子部品の製造例を示し、以下に詳述する。金属粒子、有機バインダおよび有機溶剤からなる導電性ペーストを以下の要領で作製した。金属粒子として略球形状で、かつ粒子径が0.3μm以上10μm以下の範囲内にあり、0.3μm以上2μm未満の粒子径の占める粒度分布比率が50～75%、2μm以上5μm未満の粒子径の占める粒度分布比率が15%～50%、5μm以上10μm以下の粒子径の占める粒度分布比率が0～10%

であるものを使用した。

【0012】また、有機バインダとしては、ポリビニルブチラールとジブチルフタレートとの組み合わせとするのが超音波探傷検査時の積層面における欠陥面積率が小さくなり好ましい。ポリビニルブチラールとジブチルフタレートとの使用割合については、ジブチルフタレートの使用割合が過度に多い場合には、セラミックグリーンシートと導電性ペーストとの密着性が低下し、それらの層間において剥離等を生じてしまうことがあり、また、ジブチルフタレートの使用割合が過度に少ない場合には、積層圧着体切断時に導体ペーストの可塑性が付与されないことになり、導体ペースト層内部にクラック等の欠陥が生じやすく、また、脱脂焼成時の分解燃焼が急激となり、焼成時にデラミネーションや断線が発生しやすくなる。従って、ポリビニルブチラールとジブチルフタレートとの重量比率はポリビニルブチラール100重量部に対してジブチルフタレートが1重量部以上20重量部以下であることが好ましい。

【0013】なお、導電性ペーストを構成する有機溶剤としては、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テルピオネート、ケロシン等の溶剤を単独、或いは複数で使用することができ、スクリーン印刷やピン穴埋め等の印刷工程において支障の生じない粘度であるならばその添加量は特に規定されない。

【0014】金属粒子と有機バインダとの使用割合は、スクリーン印刷やピン穴埋め等の印刷工程に支障がない程度であれば特に限定されないが、金属粒子100重量部に対して有機バインダを1～5重量部とすることが好ましい。導電性ペーストを構成する金属粒子、有機バインダおよび有機溶剤は混練された後、導電性ペーストとして使用される。

【0015】別途用意したセラミックグリーンシートに前記導電性ペーストをスクリーン印刷または穴埋めし内部電極、スルーホールまたはバイアホールを形成し、次いで該セラミックグリーンシートを複数枚積層し、800～900℃の温度にて同時焼成した後に、所望の形状にカッティングすることにより、積層セラミック電子部品を製造することができる。なお、カッティングは同時焼成する前に行うこともできる。

【0016】

【実施例】以下、実施例および比較例を示し、本発明をさらに詳しく説明する。

【0017】まず、BaTiO₃にPbO、GeO₂等のガラス成分を添加して900℃以下の低温で焼結できるように調製したセラミック原料粉末にポリビニルブチラールを有機バインダとして添加し、さらに有機溶剤としてトルエン等を添加した後、混合して得られたスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形してセラミックグリーンシートを作製した。

【0018】実施例1

表 1 記載のように、球形の A g 粒子粉末を、0.3 μ m 以上 2 μ m 未満の粒子径の占める粒度分布比率が 65 %、2 μ m 以上 5 μ m 未満の粒子径の占める粒度分布比率が 30 %、および 5 μ m 以上 10 μ m 以下の粒子径の占める粒度分布比率が 5 % になるように配合した金属粒子 85 重量部に、ポリビニルブチラル（表 1 中、PVB と略記する。）100 重量部に対してジブチルフタレート（表 1 中、DBP と略記する。）が 10 重量部の比率になるように調合して得られた有機バインダ 2 重量部を有機溶剤であるテルピオネール 13 重量部に溶解させて作製した有機ビヒクルを加えてペースト化した。なおペースト化には 3 本ロールミルを使用し、ペーストの粘度は 100 Pa \cdot s ~ 400 Pa \cdot s とした。得られた導電性ペーストの 900 $^{\circ}$ C における収縮率は 9 % と小さかった。

【0019】作製した導電性ペーストを内部電極層に用いる場合には、該導電性ペーストを前記セラミックグリーンシート上にスクリーン印刷法により印刷した後、印刷したセラミックグリーンシートを含めて 25 枚積層圧着し、所定のグリーン素体を得た。このグリーン素体をカッティングした後、実体顕微鏡を用いて内部電極層のクラックを観察し、カッティングサンプル 100 個当た

りの剥離・クラックの発生率 (%) を調べた。また、グリーン素体は大気中において 500 $^{\circ}$ C で脱バインダを充分に行った後 875 $^{\circ}$ C で 2 時間本焼成を行った。得られた焼結素体を超音波探傷により内部電極の膨れの有無および探傷面積における欠陥率 (%、max 値) を測定するとともに、内部電極に対して垂直な面で切断して研磨を行い SEM により剥離の有無や断線の観察を行い、カッティングサンプル 100 個当たりの欠陥発生率 (%) を調べた。その結果を表 2 に示す。

【0020】作製した導電性ペーストをスルーホールまたはバイアホール用の電極として使用する場合には、該導電性ペーストをセラミックグリーンシートに直径 0.5 μ m ϕ のスルーホールやバイアホールを空けて穴埋めして積層するか、或いは積層したグリーンラミネート体に穴埋めした。グリーン素体は大気中において 500 $^{\circ}$ C で脱バインダを充分に行った後、875 $^{\circ}$ C で 2 時間本焼成を行った。次いで、得られた焼結素体を切断、研磨して電極の剥がれの有無や断線の観察を前記と同様に SEM 観察により行った。その結果を表 2 に示す。

【0021】

【表 1】

No		銀粒子粉末（粒度分布比率％）			バインダ
		0.3 μ m以上 2 μ m未満	2 μ m以上 5 μ m未満	5 μ m以上 10 μ m以下	種類及び使用割合 （重量部）
実施例	1	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(10)
	2	50％	50％	0％	PVB(100) DBP(10)
	3	75％	15％	10％	PVB(100) DBP(10)
	4	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(1)
	5	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(20)
	6	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(0.5)
	7	65％	30％	5％	PVB(100) DBP(25)
比較例	1	20％	60％	20％	PVB(100) DBP(10)
	2	40％	50％	10％	PVB(100) DBP(10)
	3	80％	20％	0％	PVB(100) DBP(10)

【0022】

【表 2】

No	導電性ペースト収縮率 (%) (900°C)	積層圧着体切断後の剥離・クラック発生率 (%) n=100	焼結素体の超音波探傷面積における欠陥面積率 (%) max値	焼結素体切断研磨後のSEM観察により確認した剥離・断線欠陥発生率 (%) n=100		
				内部電極	スルーホール電極	バイホール電極
実施例	1	9%	0%	0%	0%	0%
	2	10%	0%	0%	0%	0%
	3	11%	0%	0%	0%	0%
	4	9%	0%	0%	0%	0%
	5	9%	0%	0%	0%	0%
	6	9%	5%	32%	25%	31%
	7	10%	30%	38%	25%	30%
比較例	1	15%	3%	70%	60%	68%
	2	14%	0%	50%	40%	47%
	3	16%	0%	85%	70%	75%

【0023】実施例2および実施例3

表1記載のように、球形のAg粒子粉末の粒度分布を変化させた他は、実施例1と同様な方法で導電性ペーストを作製した。これらの導電性ペーストを使用して実施例1と同様に積層セラミック電子部品を作製し、実施例1と同様な観察を行った。その結果を表2に示す。

【0024】実施例4および実施例5

表1記載のように、有機バインダ成分としてポリビニルブチラルに対するジブチルフタレートの比率を変化させた他は実施例1と同様な方法で導電性ペーストを作製した。これらの導電性ペーストを使用して実施例1と同様に積層セラミック電子部品を作製し、実施例1と同様な観察を行った。その結果を表2に示す。

【0025】実施例6および実施例7

表1記載のように、有機バインダ成分としてポリビニルブチラルに対するジブチルフタレートの比率を変化させた他は、実施例1と同様な方法で導電性ペーストを作製した。これらの導電性ペーストを使用して実施例1と同様に積層セラミック電子部品を作製し、実施例1と同様な観察を行った。その結果を表2に示す。

【0026】比較例1～比較例3

表1記載のように、球形のAg粒子粉末の粒度分布を変化させた他は、実施例1と同様な方法で導電性ペーストを作製した。これらの導電性ペーストを使用して実施例1と同様に積層セラミック電子部品を作製し、実施例1と同様な観察を行った。その結果を表2に示す。

【0027】表2から明らかなように、実施例の導電性

ペーストを使用して作製した積層セラミック電子部品は、比較例の場合と比較して内部電極層のデラミネーションの発生、およびスルーホール電極、バイアホール電極における剥がれや断線の発生が抑制できていることがわかる。

【0028】実施例8

有機バインダ成分としてエチルセルロース100重量部とジブチルフタレート10重量部を使用した他は、実施例1と同様な方法で導電性ペーストを作製した。得られた導電性ペーストの900°Cにおける収縮率は12%であった。この導電性ペーストを使用して実施例1と同様に作製した積層セラミック電子部品において、焼結素体切断研磨後のSEM観察により確認したスルーホール電極の剥離・断線欠陥発生率は10%と比較的良好であったが、焼結素体の超音波探傷による欠陥面積率は15%であった。

【0029】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、金属粒子粉末の粒子形状およびその粒度分布を規定することにより、導電性金属材料の焼結の進行を抑制することができ、積層圧着グリーン体の切断時に発生する剥離やクラックを防止することができる。また、内部電極層におけるデラミネーションの発生やスルーホール、バイアホールにおける電極の剥がれや断線の発生を抑制することができ、良好な電気的特性を有し、信頼性のある積層セラミック電子部品を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 5 K 1/09			H O 5 K 1/09	D

(72) 発明者 石飛 信一
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内